

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-109360

(43)Date of publication of application : 18.04.2000

(51)Int.Cl.

C04B 35/46
C04B 35/447
// H01M 10/36

(21)Application number : 10-296013 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE
& TECHNOL

(22)Date of filing : 02.10.1998 (72)Inventor : TAKEUCHI TOMONARI
ATO KAZUAKI
TABUCHI MITSU HARU
KAGEYAMA HIROYUKI

(54) PRODUCTION OF LITHIUM PHOSPHOTITANATE SINTERED BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high lithium ion conductive inorganic solid electrolyte in a short-time single stage at a low temperature by supplying a DC pulsating current to a powdery mixture of an Li feed source, a Ti feed source and a P feed source under pressure.

SOLUTION: As a Li feed source is exemplified, e.g. LiOH, LiOH.H₂O, Li₂CO₃ or LiNO₃. As a Ti feed source is exemplified, e.g. H₂TiO₃, TiO₂ or Ti(SO₄)₂. As a P feed source is, e.g. H₃PO₄, Li₃PO₄ or H₃PO₂. The molar ratio among the Li, Ti and P feed sources is preferably about (5-20):(10-30):(25-45). A powdery starting material mixture is prepared by mixing and agitating the powdery Li, Ti and P feed sources in an aqueous medium. An about 200-500A DC pulsating current is supplied to the mixture under about 5-40 MPa pressure and the mixture is brought into solid phase reaction at about 250-1,000° C for about 2-10 min.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.10.1998

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2963998

[Date of registration] 13.08.1999

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-109360
(P2000-109360A)

(43) 公開日 平成12年4月18日 (2000. 4. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	4 G 0 3 0
35/447		H 0 1 M 10/36	A 4 G 0 3 1
// H 0 1 M 10/36		C 0 4 B 35/00	S 5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-296013
(22) 出願日 平成10年10月2日 (1998. 10. 2)

(71) 出願人 000001144
工業技術院長
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(72) 発明者 竹内友成
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技
術院大阪工業技術研究所内
(72) 発明者 阿部和明
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技
術院大阪工業技術研究所内
(74) 指定代理人 220000323
工業技術院大阪工業技術研究所長

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸チタン酸リチウム焼結体の製造法

(57) 【要約】

【課題】 高リチウムイオン導電性の無機固体電解質であるリン酸チタン酸リチウム焼結体を簡便に製造できる製造法を提供すること。

【解決手段】 L i 供給源、T i 供給源及びP 供給源の混合粉末に、加圧下で直流パルス電流を印加することを特徴とするリン酸チタン酸リチウム [L i T i₂ (P O₄)₃] 焼結体の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】Li 供給源、Ti 供給源及び P 供給源の混合粉末に、加圧下で直流パルス電流を印加することとを特徴とするリン酸チタン酸リチウム $[LiTi_2(PO_4)_3]$ 焼結体の製造法。

【請求項 2】Li 供給源が $LiOH$ であり、Ti 供給源が H_2TiO_3 であり、P 供給源が H_3PO_4 である請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 3】請求項 1 に記載の製造法により得られるリン酸チタン酸リチウム $[LiTi_2(PO_4)_3]$ 焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高リチウムイオン導電性の無機固体電解質であるリン酸チタン酸リチウム焼結体の製造法に関する。このような電解質は、特にリチウムイオン電池等の電池の無機固体電解質等として有用である。

【0002】

【従来の技術】現在、携帯電話等の携帯用電子機器に使われているリチウムイオン電池は、そのエネルギー密度の観点から他の電池に比べ有利である。そのため、電力貯蔵用あるいは電気自動車駆動電源としての開発も進められている。現在市販のリチウムイオン二次電池には電解質として有機電解液が用いられているが、これは漏液や腐食の心配があり、また可燃性である等の問題を有している。

【0003】これに代替するリチウムイオン導電性材料の一つとして、リン酸チタン酸リチウム $[LiTi_2(PO_4)_3]$ である無機固体電解質がある。これは有機電解液に比べ化学的、電気化学的に安全な材料であり、実用化に有力な材料と考えられる。しかしながら、この電解質は焼結体とする必要があり、原料粉末の混合、焼成、更に錠剤成形、焼結の多段階・長時間のプロセスを要し、しかも焼結温度も $1000 \sim 1200^\circ C$ 程度と高温を要する (H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 1023, 以下文献 1 という) という欠点がある。そのため、当該電解質を一段階・短時間で且つ低温で簡便に製造できる方法を開発することが強く求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高リチウムイオン導電性の無機固体電解質であるリン酸チタン酸リチウム焼結体を簡便に製造できる新規な製造法を提供することを主な目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記従来技術の欠点を解消すべく鋭意研究を重ねた結果、Li 供給源、Ti 供給源及び P 供給源の混合粉末に、加圧下で直

流パルス電流を印加することにより、リン酸チタン酸リチウム $[LiTi_2(PO_4)_3]$ の焼結体を、一段階・短時間で且つ低温で収得できることを見出し、これに基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、Li 供給源、Ti 供給源及び P 供給源の混合粉末に、加圧下で直流パルス電流を印加することとを特徴とするリン酸チタン酸リチウム $[LiTi_2(PO_4)_3]$ 焼結体の製造法に係る。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の製造法は、上記混合粉末を原料とし、これに加圧下で直流パルス電流を印加するという、放電プラズマ焼結法を施すことにより、目的の高リチウムイオン導電性無機固体電解質であるリン酸チタン酸リチウム $[LiTi_2(PO_4)_3]$ 焼結体を簡便に製造できるものである。

【0008】出発原料粉末

出発原料としては、Li 供給源、Ti 供給源及び P 供給源からなる混合粉末を用いる。Li 供給源としては、Li を含む各種の無機化合物を使用でき、 $LiOH$ 、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 Li_2CO_3 、 $LiNO_3$ 等を例示できる。Ti 供給源としては、Ti を含む各種の無機化合物を使用でき、 H_2TiO_3 、 TiO_2 、 $Ti(SO_4)_2$ 等を例示できる。また、P 供給源としては、P を含む各種の無機化合物を使用でき、 H_3PO_4 、 Li_3PO_4 、 H_3PO_2 等を例示できる。

【0009】上記原料混合粉末の混合割合としては、通常、Li 供給源 : Ti 供給源 : P 供給源 = $5 \sim 20 : 10 \sim 30 : 25 \sim 45$ (モル比) 程度とするのが好ましい。より好ましい混合割合は、Li 供給源 : Ti 供給源 : P 供給源 = $12 \sim 18 : 17 \sim 23 : 33 \sim 40$ (モル比) 程度である。原料混合粉末の調製方法については、特に限定されるものではなく、例えば、上記各供給源粉末を水溶媒中で混合・攪拌することにより、好適に調製することができる。得られる混合粉末の粒子径は、特に限定されない。

【0010】放電プラズマ焼結法

原料混合粉末を放電プラズマ焼結することにより、従来よりも低温且つ短時間で、一段階のプロセスで目的物質であるリン酸チタン酸リチウム $[LiTi_2(PO_4)_3]$ の合成及び焼結体の作製ができる。

【0011】原料混合粉末を放電プラズマ焼結する場合の条件としては、特に限定されないが、例えば次の様な条件下に焼結を行うことができる。

【0012】即ち、本発明法によれば、出発原料の混合粉末に、例えば $5 \sim 40 MPa$ 程度、好ましくは $10 \sim 30 MPa$ の加圧下で、例えば $200 \sim 500 A$ 程度、好ましくは $300 \sim 350 A$ の直流パルス電流を印加させ、例えば $250 \sim 1000^\circ C$ 程度、好ましくは $300 \sim 500^\circ C$ 、更に好ましくは $330 \sim 340^\circ C$ という低温下で、通常、 $2 \sim 10$ 分程度、好ましくは $3 \sim 5$ 分と

いう短時間で、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を固相反応合成すると同時にその焼結体を一段階で作製することができる。

【0013】本発明法の好ましい実施態様によれば、放電プラズマ焼結機を用いて $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の合成及び焼結を行う。放電プラズマ焼結のON-OFFパルス通電による焼結法を用いて、粉体を圧縮した圧粉体にパルス状電流を通電すると共に、そのピーク電流とパルス幅とを制御して材料温度を制御しつつ合成及び圧縮焼結することができる。粉体粒子間隙に生ずる放電現象を利用し、放電プラズマ、放電衝撃圧力等による粒子表面の浄化活性化作用、及び電場に生じる電解拡散効果やジュール熱による熱拡散効果、加圧による塑性変形力等が合成及び焼結の駆動力となり、目的物質の焼結体作製を促進するものである。

【0014】放電プラズマ焼結機としては、原料混合粉末の加熱・冷却及び加圧が可能で、放電を起こすだけの電流が印加できるもの等を使用できる。即ち、加熱・冷却装置、加圧装置、及び放電装置、並びに原料粉末を収納する治具を備えた放電プラズマ焼結機により、原料粉末の合成及び焼結ができる。治具の材質としてはグラファイトが適している。

【0015】図1に放電プラズマ焼結機の一例の概略構成を示す。放電プラズマ焼結装置(1)は粉体(2)を装填する成形用の焼結ダイ(3)及び上下一対の圧縮通電用パンチ(4、5)を有している。パンチ(4、5)は、加圧機構(13)により駆動される冷却水路(9、9')を内蔵する上下一対の通電加圧パンチ電極(6、7)によりパルス電流が供給される。

【0016】粉体(2)にパルス電流を供給するため成形用ダイ(3)及びパンチ(4、5)は導電性部材で構成されており、パンチ(4、5)は加圧パンチ電極(6、7)内に設けられた図示しない給電端子を介して焼結用電源(11)に接続されている。焼結用電源(11)により発生したパルス電流が成形用ダイ(3)、パンチ(4、5)を介して粉体(2)を流れるように構成されている。この通電部は水冷真空チャンパー(8)に收容されており、チャンパー内部は雰囲気制御機構(15)により所定の真空度を維持するか、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気、大気雰囲気としても良い。

【0017】成形用ダイ(3)及びパンチ(4、5)は所望の焼結体形状に応じた形状に構成することができるが、ここでは成形用ダイ及びパンチは円柱状に構成されており、本実施態様では円柱ベレット状の焼結体を得られる。成形用ダイ(3)及びパンチ(4、5)は導電性を持つグラファイトで構成されているが、導電性と耐熱及び加圧に耐え得る強度を持つものであれば他の材質、例えば導電性セラミックス等で構成してもよい。

【0018】図1に示す制御装置(12)は加圧機構(13)、焼結用電源(11)、雰囲気制御機構(1

5)、水冷却機構(10、16)、及び温度計測装置(17)を駆動制御するものである。制御装置(12)は加圧機構(13)を駆動し、パンチ(4、5)が所定の圧縮圧力で粉体(2)を圧縮するよう構成されている。圧粉体(2)の温度は成形用ダイ(3)に取り付けられた図示しない熱電対又は放射温度計等により検出される。検出値は制御装置(12)に入力され所定の制御プログラムに基づいて焼結用電源(11)を駆動しパルス電流を発生させる。

【0019】パルス電流の周期は、例えば、10Hz乃至30kHzとすることができるが、電源価格の点から低周波電源が推奨される。加熱温度は、前記範囲内で、原料粉末の種類等を考慮して適宜調整する。制御装置(12)は圧粉体(2)の温度検出値が予め設定された昇温曲線と一致するよう電流、電圧値を調節するよう構成されている。

【0020】このようなパルス通電法を用いた放電プラズマ焼結機等の通電焼結法は圧粉体自体の自己発熱となるジュール熱を直接利用しているため、誘導加熱あるいは輻射加熱を用いた従来焼結法に比べ高い熱効率を有している。また、パルス状電圧・電流を印加することによって粉体粒子間の空隙で放電現象を生じさせ、放電に伴う局所的な高温により固相反応を促進させ、粒子間のネック形成、更には焼結の進行による稠密体の作製が可能である。そのため、通常の電気炉等を用いた焼結方法より、低温かつ短時間で所望の焼結体を作製することができる。

【0021】本方法で、例えば治具の材質としてグラファイトを用いた場合、得られる焼結体の表面近傍は治具の成分であるグラファイトを含む。このような焼結体表面近傍に含まれるグラファイト等の不純物は、焼結体表面を研磨あるいは大気中で焼成を行うこと等により、取り除くことができる。

【0022】

【実施例】以下、リン酸チタン酸リチウム焼結体を製造する実施例を示し、本発明をより一層具体的に説明する。

【0023】実施例1

(1) 出発原料混合粉末の調製

放電プラズマ焼結機によるリン酸チタン酸リチウムの合成・焼結に用いる出発原料混合粉末の調製は、原料、条件等の点で特に限定されるものではないが、次の様にして、調製した。まず、0.45M LiOH 水溶液100mlに1.08M H_3PO_4 水溶液100mlを混合し、更に充分粉碎した H_2TiO_3 0.06molを蒸留水100mlに分散させた液を加えて充分攪拌した。その後、反応溶液を100℃で一夜間乾燥させ水溶媒を除去することにより、出発原料である LiOH 、 H_2TiO_3 及び H_3PO_4 からなる混合粉末を得た。

【0024】(2) 放電プラズマ焼結法による LiTi_2

2 (PO₄)₃の合成及び焼結

放電プラズマ焼結機としては、住友石炭鉱業(株)製の放電プラズマ焼結機「SPS-515S」を用いた。また、治具はグラファイト製で、直径1.5cmの円筒形のものを用いた。この治具に、上記方法で調製した出発原料混合粉末約1gを均一に入れ、約20MPaの圧力を印加した。更に、治具に約300Aの直流パルス電流を、周期400Hzで印加することにより試料周辺を昇温速度約110℃/minで330℃に加熱した。この状態を3分間保持した後、電流及び圧力印加を止め、試料を室温まで冷却した。

【0025】この状態で取り出した焼結体は黒色であるが、表面を研磨することにより出発粉末と同じ白色の焼結体を得られた。この焼結体は、図2のX線回折図に示されている通り、LiTi₂(PO₄)₃のみからなっていた。格子定数は、a=8.5204(4)(これは8.5204±0.0004を表す。以下同様)Å、c=20.861(2)Åと、通常の固相反応法で調製した試料の報告値(a=8.512Å、c=20.858Å)(文献1参照)に近い値であった。また、焼結体の密度は2.2g/cm³(理論密度の74%)と、通常の固相反応法で得られる焼結体の密度1.9g/cm³(理論密度の66%)(文献1参照)より高い値であった。従って、放電プラズマ焼結法により出発原料から一段階で所望のLiTi₂(PO₄)₃焼結体を低温且つ短時間で得ることができた。

【0026】比較検討のため、同じ原料混合粉末を用い

電気炉で330℃、3分間熱処理した通常焼結試料のX線回折図を、図2に併記する。放電プラズマ焼結法による試料とは対照的にLiTi₂(PO₄)₃は合成できず、原料が殆ど分解していないことが判る。尚、温度、時間を変えても通常焼結法ではLiTi₂(PO₄)₃の単一相は、1200℃まで全く合成できなかった。

【0027】

【発明の効果】本発明製造法によれば、リン酸チタン酸リチウム[LiTi₂(PO₄)₃]の焼結体を、一段階・短時間で且つ低温で、簡便に安定して取得できるという顕著な効果が得られる。得られたリン酸チタン酸リチウム焼結体は、高リチウムイオン導電性であり、特に、リチウムイオン電池の無機固体電解質として好適に使用できる。

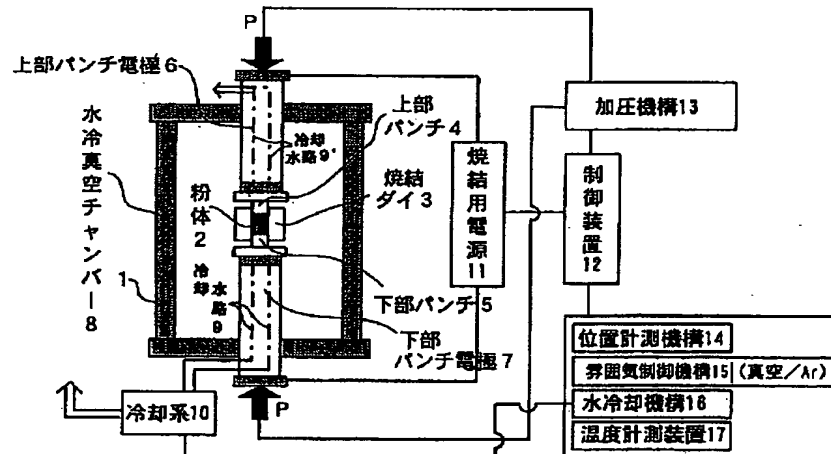
【0028】尚、本発明製造法は、LiTi₂(PO₄)₃以外の様々なリチウムイオン導電性無機固体電解質、例えばLiI、Li₃N、LiZr₂(PO₄)₃、Li₄SiO₄、これらのいずれかを組み合わせた固溶体等にも適用が可能であり、従来の外熱式焼結法に比べ、より低温かつ短時間で所望の焼結体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

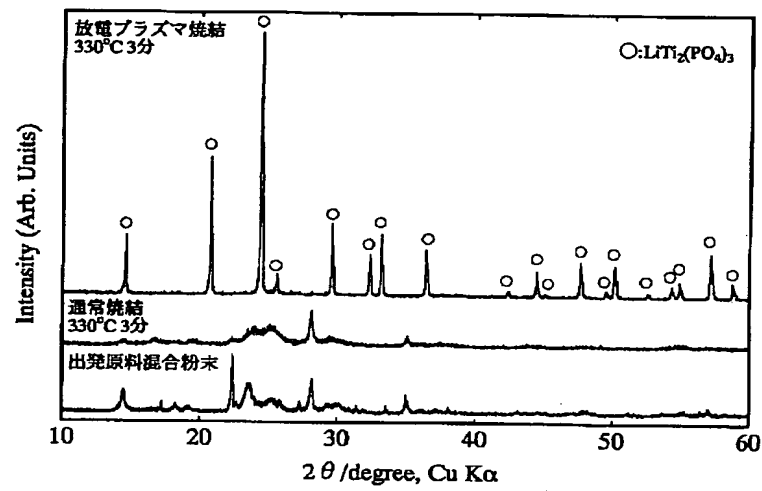
【図1】図1は、本発明製造法に適用できる放電プラズマ焼結機の一例の概略図を示すものである。

【図2】図2は、実施例1で、本発明の放電プラズマ焼結法により得られたLiTi₂(PO₄)₃焼結体、出発原料混合粉末、及び該混合粉末を通常の焼結法により得た試料、のX線回折パターンを示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 田淵光春
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技
術院大阪工業技術研究所内

(72) 発明者 蔭山博之
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技
術院大阪工業技術研究所内

Fターム(参考) 4G030 AA02 AA16 AA41 BA03
4G031 AA01 AA11 AA40 BA03
5H029 AJ14 AL12 AM12 CJ00 CJ08
CJ28 DJ13 EJ03